

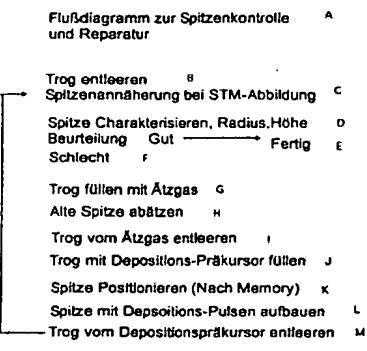
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/08099 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
G01N 27/00, G03F 7/20, G11B 9/00, G01B 7/34		
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/04403	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	15. Juli 1998 (15.07.98)	
(30) Prioritätsdaten: 197 33 795.3 5. August 1997 (05.08.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (nur für AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE): INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND WERKSTOFFFORSCHUNG DRESDEN E.V. (DE/DE); Helmholtzstrasse 20, D-01069 Dresden (DE).		
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DEUTSCHE TELEKOM AG [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Allee 140, D-53113 Bonn (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOOPS, Hans, Wilfried, Peter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Strasse 16, D-64372 Ober-Ramstadt (DE). KRETZ, Johannes [DE/DE]; Tattenbachstrasse 1, D-80538 München (DE). BRÜCKL, Hubert [DE/DE]; Stennerstrasse 91, D-33613 Bielefeld (DE).		
(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V., Postfach 27 00 16, D-01171 Dresden (DE).		

(54) Title: METHOD FOR APPLYING OR REMOVING MATERIAL

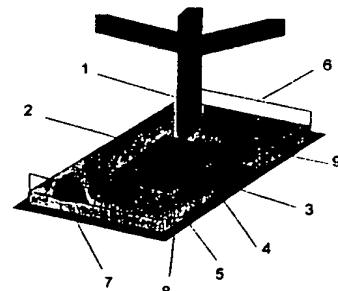
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFTRAGEN ODER ABTRAGEN VON MATERIALIEN

## (57) Abstract

Disclosed is a method for efficient material application onto substrates or removal therefrom, whereby a scanning probe microscope working under atmospheric pressure is used. According to the inventive method, the substrate is placed in a vessel, which is located on the x-y support of a scanning probe microscope (SXM) and filled with a liquid or gas medium up to a level where the top face of the substrate is covered with a thin layer consisting of at least one monolayer of said medium. In order to cause the medium to produce a structured deposit, or to attack the substrate surface in a structured manner, the microtip of the scanning probe microscope is then dipped into the layer while electric voltage or voltage pulses are applied. The inventive method can be used to apply material onto substrates or remove it therefrom. It can also be used to characterize the geometry of microtips, renew or produce microtips for SXM consoles and to record, read out and erase information.



A...BLOCK DIAGRAM FOR TIP CHECKING AND REPAIR  
 B...DISCHARGING THE VESSEL  
 C...ADVANCING THE TIP IN THE CASE OF A REPAIRSULATION BY A SCANNING TUNNEL MICROSCOPE  
 D...CHARACTERISING THE TIP (RADIUS, HEIGHT)  
 E...ASSESSMENT: GOOD → OVER  
 F...OVER  
 G...FILLING THE VESSEL WITH CORROSIVE GAS  
 H...CORRODING THE FORMER TIP  
 I...REMOVING THE CORROSION GAS FROM THE VESSEL  
 J...FILLING THE VESSEL WITH A DEPOSITION PRECURSOR  
 K...POSITIONING THE TIP (ACCORDING TO MEMORY)  
 L...BUILDING UP A TIP WITH DEPOSITION PULSES  
 M...REMOVING THE DEPOSITION PRECURSOR FROM THE VESSEL



### (57) Zusammenfassung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, welches ein effektives Auftragen oder Abtragen von Materialien auf beziehungsweise von Substraten unter Verwendung eines bei Atmosphärendruck betriebenen Rastersondenmikroskops ermöglicht. Erfindungsgemäß wird das Substrat in einen auf dem x-y-Tisch befindlichen Trog eines Rastersondenmikroskops (SXM) eingelegt und dieser mit einem flüssigen und/oder einem gasförmigen Medium bis zu einem solchen Pegel aufgefüllt, daß die Oberseite des Substrats mit einer dünnen, aus mindestens einer Monolage des Mediums bestehenden Schicht bedeckt ist. Danach wird zum Deponieren eines strukturierten Niederschlags aus dem Medium oder zum strukturierenden Abätzen der Oberfläche des Substrats die Mikrospitze des SXM in die Schicht eingetaucht und mit einer elektrischen Spannung oder mit Spannungspulsen gespeist. Das Verfahren ist zum Auftragen oder Abtragen von Materialien auf beziehungsweise von Substraten anwendbar. Außerdem ist das Verfahren auch zur Charakterisierung der Geometrie und zur Erneuerung oder der Herstellung von Mikrospitzen von SXM-Cantilevern sowie zur Speicherung von Informationen, zum Lesen von Informationen und zum Löschen von Informationen einsetzbar.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	I.U	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	I.V	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	I.I	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Verfahren zum Auftragen oder Abtragen von Materialien****5 Technisches Gebiet**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Auftragen oder Abtragen von Materialien auf beziehungsweise von Substraten unter Verwendung eines bei Atmosphärendruck betriebenen Rastersondenmikroskops (SXM), das ein Rastertunnelmikroskop (STM), ein Rasterkraftmikroskop (SFM) oder ein Rasternahfeldmikroskop (SNOM) sein kann.

**Stand der Technik**

15

Es ist bereits bekannt, Rastertunnelmikroskope zur Lithographie einzusetzen. Dabei werden vorgelegte Lacksschichten oder Metallflächen an Luft durch Ionen oder Elektronen belichtet oder oxidiert und so feine Strukturen erzeugt (Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa: J. Vac. Sci. Technol. B 14(2), 1331 (1996); E.A. Dobisz, C.R.K. Marrian: Appl. Phys. Lett. 58(22), 2526 (1991)). Bei ausreichendem Wassergehalt in der Umgebungsluft, das heißt bei einer Feuchte über 15 % und je nach der Polarität der Spitze, erfolgt die Belichtung mit Hydronium- oder Hydroxyl-Ionen (H.W.P. Koops, E.A. Dobisz, J. Urban: J. Vac. Sci. Technol. B 15(4), 1369 (1997); E.A. Dobisz, H.W.P. Koops, F.K. Perkins: Appl. Phys. Lett. 68(22), 3653 (1996); A.R. Anway, Field Ionization of Water, The Journal of Chemical Physics, Vol.50, (1969) 2012-2021). In trockener Umgebungsluft können mit Elektronen Belichtungen erzielt werden.

Es ist auch bekannt, Rastertunnelmikroskope zum Auftragen von Material auf einem Substrat einzusetzen. Hierbei werden auf dem Substrat Atome des Substrats verlagert, oder der

Materialauftrag erfolgt durch Übertragen von Sondenmaterial mittels Feldverdampfung (R. Gomer, IBM J. Res. Develop. 30, 428 (1986)).

5 Bekannt ist es auch, Rastertunnelmikroskope für hochauflösende Strukturierungsprozesse und für Informationsspeicherungsprozesse einzusetzen (S.C. Minne, Ph. Flueckinger, H.T. Soh, C.F. Quate: J. Vac. Sci. Technol. B 13, 1380 (1995)).

10

Es ist auch bereits bekannt, Rastertunnelmikroskope zur Depositionslithographie unter Vakuumbedingungen zu betreiben. Hierbei wird aus einer Knudsen Zelle, das heißt, einem Reservoir mit Drosselung des Zulaufes durch eine Kanüle oder 15 Düse, Material zugeführt (M.A. McCord, D.P. Kern, T.H.P. Chang: J. Vac. Sci. Technol. B 6, 1877 (1988); E.E. Ehrichs, W.F. Smith, A.L. DeLozanne: Ultramicroscopy 42-44, 1438 (1992)). Eingesetzt werden organometallische Verbindungen und Substrate mit unvorbereiteten Oberflächen.

20

Dem Stand der Technik haftet eine Reihe von Nachteilen an. Besonders nachteilig ist, daß unter Vakuumbedingungen gearbeitet werden muß, was einen hohen apparativen und zeitlichen Aufwand erfordert. Nachteilig ist auch die wegen

25 dem großen Kohlenstoffgehalt meist unzureichende Leitfähigkeit der Deponate. Da die bekannte Verfahrensweise ein serielles Verfahren ist, handelt es sich um ein relativ langsames Verfahren. Außerdem sind nur kleine Flächen beschreibbar, typischerweise maximal 100 µm x 100 µm.

30 Nachteilig ist auch der hohe Sondenverbrauch.

### Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu 35 schaffen, welches ein effektives Auftragen oder Abtragen von

Materialien auf beziehungsweise von Substraten unter Verwendung eines bei Atmosphärendruck betriebenen Rastersondenmikroskops ermöglicht.

5 Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat in einen auf dem x-y-Tisch befindlichen Trog eines Rastersondenmikroskops (SXM), das ein Rastertunnelmikroskop, ein Rasterkraftmikroskop oder ein Rasternahfeldmikroskop sein kann, eingelegt wird und der Trog mit einem flüssigen  
10 und/oder einem gasförmigen Medium bis zu einem solchen Pegel aufgefüllt wird, daß die Oberseite des Substrats mit einer dünnen, aus mindestens einer Monolage des Mediums bestehenden Schicht bedeckt ist. Danach wird zum Deponieren eines strukturierten Niederschlags aus dem Medium oder zum  
15 strukturierenden Abätzen der Oberfläche des Substrats die Mikrospitze des SXM in die Schicht eingetaucht und mit einer elektrischen Spannung oder mit Spannungspulsen gespeist.

Als flüssiges und/oder gasförmiges Medium werden  
20 erfindungsgemäß organometallische oder andere anorganischen und organischen Verbindungen verwendet.

Erfindungsgemäß kann die Zufuhr des Mediums mengenmäßig gesteuert vorgenommen werden. Dies kann zweckmäßig unter  
25 Ausnutzung von zwischen der umgebenden Luft und dem Medium bestehenden Schwere- und Dichteunterschieden oder mittels Pumpe und gesteuertem Ventil durchgeführt werden.

Für die Überwachung des Mediumpegels kann zweckmäßigerweise  
30 ein thermoelektrisches Fühlerarray oder ein Reflexionsinterferometer, bestehend aus Lichtquelle, Strahlführung, Zeilendetektor und Auswerteelektronik, oder ein Totalreflektor mit zeilenförmigem Detektor verwendet werden.

Erfindungsgemäß kann das Medium während dem Erzeugen des strukturierten Niederschlags oder dem strukturierenden Abätzen gewechselt werden.

5 Zweckmäßigerweise werden die während dem strukturierenden Abätzen anfallenden Ätzprodukte mit einem Spülmedium von der Oberfläche des Substrats abtransportiert.

Zum Auftragen oder Abtragen größerer Strukturfelder und zum  
10 dreidimensionalen Aufbau von Nanostrukturen am SXM können erfundungsgemäß eine oder mehrere SXM-Sonden-Cantilever mit mehreren Mikrospitzen eingesetzt werden, wobei durch einen in jede Mikrospitze eingebauten Widerstand oder durch eine aktive Stromsteuerung der einzelnen Mikrospitze der  
15 gleichzeitige Einsatz aller Mikrospitzen gewährleistet wird.

Beim Anwenden eines SXM-Sonden-Cantilevers mit mehreren Mikrospitzen zusätzlich eine Prüfspitze verwendet wird, die zur Positionsführung für diesen SXM-Sonden-Cantilever während  
20 des Auf- oder Abtragens des Materials, zum Betrachten größerer Strukturfelder und/oder zum dreidimensionalen Bearbeiten von Nanostrukturen eingesetzt wird.

Als organometallische Verbindung können nach der Erfahrung  
25  $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfac})$  (Dimethyl-gold-trifluoro-acetylacetonat),  
 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{hfac})$  (Dimethyl-gold-hexafluoro-acetylacetonat),  
 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$  (Dimethyl-gold-acetylacetonat),  
 $\text{CpPt}(\text{CH}_3)_3$  (Cyclopentadienyl-platin-trimethyl),  
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (Molybdähexacarbonyl),  
30  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (Kupfer-dihexafluoro-acetylacetonat)  
oder CVD-Quellen in fester oder flüssiger Form verwendet werden.

Als anorganische Verbindung können erfundungsgemäß  
35  $\text{TiJ}_3$  (Titanjodit),  $\text{TiCl}_4$  (Titanchlorid) oder andere

anorganische CVD-Quellen in fester oder flüssiger Form verwendet werden.

Im Falle des Abätzens können als Medium  $XeF_2$  5 (Xenondifluorid),  $TiJ_4$  (Titanjodit),  $TiCl_4$  (Titanchlorid),  $WF_6$  (Wolframhexafluorid) oder andere hochfluorierte oder halogenierte Verbindungen verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Anwendung des 10 Verfahrens zur Charakterisierung der Geometrie und Erneuerung oder der Herstellung von Mikrospitzen von SXM-Cantilevern, wobei im Trog auf einem Substrat eine mit einer Leiterbahn elektrisch kontaktierte Spitze angeordnet wird, mit deren Hilfe die Geometrie der Mikrospitze rastermikroskopisch 15 abgetastet wird, oder mit deren Hilfe eine Erneuerung oder die Herstellung einer Mikrospitze dadurch vorgenommen wird, daß die kontaktierte Spitze mit einer elektrischen Spannung oder mit Spannungspulsen zum Deponieren eines Niederschlags aus dem Medium auf die SXM-Sonden Cantilever gespeist wird.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch die Anwendung des Verfahrens zur Speicherung von Informationen, zum Lesen von Informationen und zum Löschen von Informationen, wobei mit dem Verfahren auf den Substraten Moleküle oder Molekül- 25 Cluster, die sich als Informationsträger eignen, zur Informationsspeicherung aufgetragen, zum Lesen von Informationen detektiert und zum Löschen von Informationen abgetragen oder umstrukturiert werden.

30 Hierbei können erfindungsgemäß mehrere Spitzen in gleicher aber auch in voneinander unabhängiger Weise eingesetzt, repariert oder auch gereinigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere 35 dadurch aus, daß nicht unter aufwendigen Vakuumbedingungen gearbeitet werden muß. Vorteilhaft ist auch, daß gut

leitfähige Deponate verwendbar sind und daß durch ein schnelles Wechseln der Precursoren in einfacher Weise nacheinander unterschiedliche Prozesse, wie Deposition und Ätzen, durchführbar sind. Ein weiterer Vorteil besteht darin,  
5 daß bei der Durchführung des Verfahrens verschlissenen Sonden mit dem gleichen Verfahren wieder regeneriert werden können.

Nachstehend ist die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. In der zugehörigen  
10 Zeichnung zeigen in schematischer Darstellungsweise:

Fig. 1: die Arbeitsanordnung bei einem herkömmlichen Rastertunnelmikroskop,

15 Fig. 2: eine prinzipielle Arbeitsanordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Rastersondenmikroskops,

Fig. 3: Anordnungen zur Niveauregulierung und zum Wechseln  
20 der Medien zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an einem Rastersondenmikroskop,

Fig. 4: eine Anordnung mit mehreren Mikrospitzen und einer Prüfspitze zur Durchführung des Verfahren während einer  
25 Deposition oder Ätzung an größeren Strukturfeldern und zum dreidimensionalen Aufbau von Nanostrukturen,

Fig. 5: eine Anordnung zur Niveauregulierung und zum Wechseln der Medien zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
30 beim Ätzen mit einem Rastersondenmikroskop,

Fig. 6: die Arbeitsanordnung für eine in-situ-Reparatur einer Mikrospitze eines Rastersondenmikroskops,

35 Fig. 7: ein Flußdiagramm der Arbeitsstufen für die Charakterisierung von Mikrospitzen und für die Reparatur

eines Schreib-Lese-Löschkopfes eines Gerätes zur Informationsspeicherung, welches auf der Basis des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet.

5 Die in Fig. 1 gezeigte Arbeitsanordnung eines herkömmlichen, bei Atmosphärendruck betriebenen Rastertunnelmikroskops, weist eine von drei Piezomotoren in der x-, y-, und z-Richtung bewegbare Sonde 1 auf, die am unteren Ende einen oder mehrere Cantilever 2 mit einer oder mehreren 10 Mikrospitzen trägt, mit denen ein Substrat 3, das auf einem Substrathalter 4 gehalten ist, abgetastet werden kann. Der Substrathalter 4 ist auf dem in x-y-Richtung beweglichen x-y-Tisch 5 befestigt.

15 Ein derartiges Rastertunnelmikroskop wird von einer in der Zeichnung nicht dargestellten Signalelektronik mit Bildspeicher, Bild-Wiedergabe und -Verarbeitung sowie mit Spitzenbewegung und Probenbewegung gesteuert. Die Elektronik besitzt zusätzlich einen oder mehrere Kanäle, mit welchen 20 entsprechend einer rechnererstellten Vorlage die Mikrospitzen geführt und zur Abbildung, Beschichtung oder Ätzung des Substrats die verschiedenen Mikrospitzen mit verschiedenen konstanten oder auch zeitlich veränderlichen und gepulsten Spannungen in dem Prozeß angepaßter Höhe und Dauer 25 beaufschlagt werden können.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Arbeitsanordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens befinden sich das Substrat 3 auf dem Substrathalter 4 in einem Trog 6, der 30 auf dem x-y-Tisch 5 eines Rastersondenmikroskops befestigt ist. In den Trog 6 wird bei Atmosphärendruck als Medium 7 Dimethylgoldacetylacetonat eingebracht, das aus schweren organometallischen Molekülen mit einem Molekulargewicht von 380 besteht und einen geringen Dampfdruck von 40 mTorr 35 besitzt. Dadurch verdrängt der sich bildende schwere Dampf 9 des Mediums 7 die Luft (Molekulargewicht O<sub>2</sub>=32) am Boden des

Troges 6 und beschichtet im Laufe der Zeit den Boden des Troges 6 bis zu einer Höhe 8, bei der einige Monolagen des Dampfes 9 das Substrat 3 überziehen. In diese Schicht über dem Substrat 3 taucht die Mikrospitze des Cantilevers 2 ein, 5 mit der Wasserionen emittiert werden. Durch den Einschlag der Ionen werden die auf der Oberfläche des Substrats 3 adsorbierten Dampfmoleküle zerschlagen, und im Fall der Deposition wird ein bleibendes Deponat auf dem Substrat 3 gebildet.

10

Im Fall des Ätzens entsteht ein Ätzprodukt, das durch entsprechende Auswahl einer ätzenden Dampfkomponente möglichst gasförmig ist, damit es mittels einer Dampfbewegung abtransportiert werden kann.

15

Zur Prozeßsteuerung kann es vorteilhaft sein, das Substrat 3 und das Medium 7 auf gleiche oder verschiedene Temperatur zu bringen. Dies kann vorteilhaft durch Heizelemente unter dem Substrat 3 und mit einem getrennt angeordneten Medium- 20 Reservoir realisiert werden.

Zur Bestimmung der Endpunkte des vollständigen Dampfwechsels wird mit Vorteil eine Niveaumessung des Dampfpegels eingesetzt. Gemäß Fig. 3 kann die Niveaumessung ausgeführt 25 werden:

- durch Messung der Wärmeleitfähigkeit an miniaturisiert in verschiedenen Höhen an der Innenseite des Troges 6 aufgebrachten Widerständen 15 einer Wheatstoneschen 30 Meßbrückenschaltung 16 oder,

- bei höherer Präzision, mittels einer Lichtquelle 10 unter Ausnutzung der Totalreflexion am Übergang zum dichteren Medium oder

35

- durch Auswertung der Zweistrahlinterferenz.

Eine Zweistrahlinterferenz entsteht, wenn der von einer Lichtquelle 10 ausgehende Lichtstrahl 11 teilweise an der Dampfschicht reflektiert wird und teilweise in die 5 Dampfschicht eindringt und dann an der Unterkante der Dampfschicht, nämlich am Boden des Troges 6 oder auf dem Substrat 3 reflektiert wird und beim Austritt mit dem an der Oberfläche reflektierten Lichtstrahl interferiert. Das Interferenzmuster entsteht durch Überlagerung der 10 Lichtstrahlen 12, zum Beispiel mit Hilfe einer Linse 14 auf einem in deren Brennebene angebrachten Detektor 13 oder Schirm. Aus dem Verlauf der Intensität des Interferenzmusters kann dann auf die Schichtdicke der Dampfschicht geschlossen werden. Bei Messung mit Totalreflexion und bei der Auswertung 15 der Intensität der Interferenz wird mit Vorteil eine Zeilenkamera mit Rechnerauslesung als ortsauf lösendem Detektor 13 eingesetzt.

Um den Prozeß der Dampfzufuhr zu beschleunigen ist es 20 vorteilhaft - wie in Figur 3 dargestellt - am Trog 6 mindestens einem Reservoir 19 für das Medium vorzusehen. Hierzu wird eine Ausgleichsdampfmenge 20 über ein Rohr 17 und ein Ventil 18 mittels eines Kolbens 21, der in einem Zylinder 23 durch einen Stellmotor 22 betätigt wird, in oder 25 aus dem Trog 6 gefördert. Dabei können mit Vorteil die Ventilstellung, der Kolbenstand und die Temperatur des Substrats 3 rechnergesteuert eingestellt werden. Mit dieser Vorrichtung oder einer ähnlichen Ausgleichsvolumen-Steuerung, die gemäß Fig. 3 mit einem Federbalg 24 und einem 30 Stellmotor 22 aufgebaut ist, kann der Dampf zur Deposition oder zum Ätzen gesteuert und schnell entfernt und zugeführt werden, und es kann auch von einem zu weiteren Medien 7 gewechselt werden.

35 Bei der in Fig. 4 dargestellten Anordnung zur Durchführung des Verfahren an größeren Strukturfeldern und zum

dreidimensionalen Aufbau von Nanostrukturen sind mehrere über separate Leiterbahnen 30 unabhängig ansprechbare Mikrospitzen 29 eingesetzt. Das ermöglicht eine getrennte Ansteuerung zum Beispiel zur Erzielung einer flächigen 5 punktweisen strukturierten Belegung 31 und Ätzung in Schreifeldern auf einem Substrat 28 bei gleichzeitiger Führung durch eine an einer Leiterbahn 25 im Lesemodus betriebene Mikrospitze 26, mit der beispielsweise eine vorgegebene Spur 27 durch Echtzeit-Signalauswertung und 10 Positionskorrektur verfolgt wird.

Bei Anwendung eines beispielsweise quadratischen Spitzentarrays mit 100 getrennt ansprechbaren und auslesbaren Mikrospitzen 29, die in einem festen oder variablen Rastermaß 15 angeordnet sind, können damit in einer Position strukturierte Deponate gleichzeitig erzeugt werden.

Zur Fertigung derartiger Mikrospitzen mit dem Verfahren der Nanolithographie mit Deposition im Korpuskularstrahlgerät 20 können getrennte ansprechbare Mikrospitzen mit 100 nm Abstand in einem Linienarray und auch in einem quadratischen Array aufgebaut werden. Da die Ionen emittierende Mikrospitzen aus dem Taylor-Cone aus Wasser am Ende der vorgelegten Spitze gebildet werden, legen die vorgelegten Mikrospitzen durch 25 ihre Position nur den Ort der Deposition fest. Durch Vorgabe der Spannung gelingt es auch mit auf gleicher Spannung befindlichen Mikrospitzen das Muster der Verteilung der vorliegenden Mikrospitzen mit ihren Abständen zu deponieren und zu reproduzieren. Gegebenenfalls muß pro Mikrospitze ein 30 den Emissionsstrom begrenzender Widerstand in den Fuß der Mikrospitze eingebaut werden, um alle Mikrospitzen bei gleicher Spannung gleichmäßig Ionen emittieren zu lassen.

Ein so gefertigter Spitzentarray kann mit Vorteil für die 35 Fertigung von Photonischen Kristallen und andere

gitterartigen Strukturen, wie rechnererzeugten Hologrammen eingesetzt werden.

Für die Informationsspeicherung bedeutet das bei 10 kHz  
5 Grenzfrequenz der Cantilever eine mögliche Lesegeschwindigkeit von 1 Mbit/s. Ist eine Informationseinheit in 0,1 ms deponiert, so ist das auch die Schreibgeschwindigkeit der Anordnung. Derzeit wird 1 ms als Deponierzeit benötigt. Damit ist für die  
10 Informationsspeicherung eine Schreibgeschwindigkeit von 100 Kbit/s erreichbar.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch Material mittels Ätzen abgetragen werden. Dies ist vorteilhaft für die  
15 Reinigung der zu belegenden Substratoberflächen und Mikrospitzen sowie zum Entfernen von bereits deponierten Materialien. Beispielsweise ätzt Xenondifluorid über das enthaltene Fluor bei Ionenanregung Silizium und erzeugt gasförmige Ätzprodukte.

20 Eine für das Ätzen geeignete Anordnung, die bei Atmosphärendruck betrieben wird, ist in Fig. 5 dargestellt. Durch eine entsprechende Gasdampfführung und den Einsatz eines weiteren Tropes 32, der über einen flexiblen  
25 Verbindungsschlauch 33 an den Trog 6 des Rastersondenmikroskops angeschlossen und relativ zu diesem in der angegebenen Bewegungsrichtung 35 verstellbar ist, strömt das Ätzgas je nach Höhenunterschied zwischen Trog 6 und Trog 32 durch den Verbindungsschlauch und bewegt so den die  
30 Mikrospitze umgebenden Dampf. Damit werden die Ätzprodukte von der Mikrospitze weg bewegt. Durch den angeschlossenen Ausgleichskolben 34 mit Reservoir und Ventil kann die Ätzgaskomponente zu- oder abgeführt werden, um den Ätzprozeß zu terminieren und rechnergesteuert ablaufen zu lassen.

35

Mit dieser Anordnung, die mit in der Zeichnung nicht dargestellten Mitteln zur Niveaumessung ausgestattet ist und die rechnergesteuert betrieben werden kann, ist es möglich, durch Dampffluß einen Materialabtransport der Reaktionsprodukte beim Ätzen des Substrates oder der Mikrospitzen zu erreichen. Als Ätzmittel eignen sich neben dem obengenannten Xenondifluorid-Dampf auch solche festen Ätzmittel, die einen hohen Dampfdruck besitzen und schwere Atome beinhalten.

10

Die in Fig. 6 dargestellte Arbeitsanordnung für eine in-situ-Reparatur einer Mikrospitze eines Rastersondenmikroskops zeigt eine vorgelegte, mittels einer Leiterbahn 38 kontaktierte Mikrospitze 39. Die Leiterbahn 38 befindet sich auf einem Substrathalter 36. Die Mikrospitze 39 ist umgeben von einem hochohmigen Annäherungsdeponat 37, das es ermöglicht den höchsten Punkt der Mikrospitze 39 zu orden. Zur Herstellung einer neuen Mikrospitze hält man über diesem Punkt mit einer Arbeitsspitze 40 an und setzt mit einem kurzen Puls eine Spalte 41 auf die Arbeitsspitze 40. Mit dieser neuen Spalte 41 tastet man dann die Mikrospitze 39 wieder ab und wiederholt das Verfahren bei Änderung der Pulsdauer, der Spannung, des Dampfdruckes und der Dampfzusammensetzung durch Änderung des Partialdruckes und der Materialzusammensetzung des Mediums bis man den gewünschten feinen oder groben Spitzenradius an der Spalte 41 erzeugt hat.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch zur Speicherung von Information durch Deposition von Molekülen und Molekül-Clustern und zum Löschen von Information durch Entfernen oder Umstrukturieren von Molekülen mittels einer einzelnen Mikrospitze oder mittels einer Mehrspitzenanordnung genutzt zu werden. Die Mikrospitzen werden dabei lokal durch eine zusätzliche Prüfspitze geführt. Das Lesen erfolgt mit derselben Mikrospitze, aber bei einer Spannung unterhalb der

Reaktionsschwelle für das Schreiben oder das Löschen. Die Mikrospitzenanordnung für die Mehrspitzen-Schreib-, Lese- und Lösch-Technik kann dabei durch Depositionslithographie intern hergestellt werden. Außerdem ist mit diesem Verfahren der 5 Schreib-Lese-Löschkopf in-situ reparierbar, und er kann zur Erhaltung der Performance des Schreib-Lese-Lösch-Speicher-Gerätes vorprogrammiert routinemäßig geprüft und repariert werden.

10 Das Flußdiagramm für den automatischen Ablauf der Charakterisierung und Reparatur für einen Schreib-Lese-Löschkopf an einem Gerät zur Informationsspeicherung, welches auf der Basis des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet, gibt Fig. 7 wieder.

15

20

25

30

35

## Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Auftragen oder Abtragen von Materialien auf bzw. von Substraten unter Verwendung eines bei Atmosphärendruck betriebenen Rastersonden-mikroskops (SXM), das ein Rastertunnelmikroskop (STM), ein  
10 Rasterkraftmikroskop (SFM) oder ein Rasternahfeldmikroskop (SNOM) sein kann, wobei das Substrat in einen auf dem x-y-Tisch des SXM befindlichen Trog eingelegt und dieser mit einem flüssigen und/oder einem gasförmigen Medium bis zu einem solchen Pegel aufgefüllt wird, daß die Oberseite des  
15 Substrats mit einer dünnen, aus mindestens einer Monolage des Mediums bestehenden Schicht bedeckt ist, und daß danach zum Deponieren eines strukturierten Niederschlags aus dem Medium oder zum strukturierenden Abätzen der Oberfläche des Substrats die Mikrospitze des SXM in die Schicht eingetaucht  
20 und mit einer elektrischen Spannung oder mit Spannungspulsen gespeist wird.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiges und/oder gasförmiges Medium organometallische oder  
25 andere anorganischen und organischen Verbindungen verwendet werden.
  
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr des Mediums mengenmäßig gesteuert erfolgt.  
30
  
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mengenmäßige Steuerung des Mediums zum Substrat unter Ausnutzung von zwischen der umgebenden Luft und dem Medium bestehenden Schwere- und Dichteunterschiede vorgenommen wird.  
35

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mengenmäßige Steuerung des Mediums zum Substrat mittels Pumpe und gesteuertem Ventil vorgenommen wird.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Überwachung des Mediumpegels ein thermoelektrisches Fühlerarray oder ein Reflexionsinterferometer, bestehend aus Lichtquelle, Strahlführung, Zeilendetektor und Auswerteelektronik, oder ein Totalreflektor mit 10 zeilenförmigem Detektor verwendet wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium während dem Erzeugen des strukturierten Niederschlags oder dem strukturierenden Abätzen gewechselt wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die während dem strukturierenden Abätzen anfallenden Ätzprodukte mit einem Spülmedium von der Oberfläche des Substrats abtransportiert werden.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Auftragen oder Abtragen größerer Strukturfelder und zum dreidimensionalen Aufbau von Nanostrukturen am SXM eine oder mehrere SXM-Sonden-Cantilever mit mehreren Mikrospitzen eingesetzt werden, wobei durch einen in jede Mikrospitze eingebauten Widerstand oder durch eine aktive Stromsteuerung der einzelnen Mikrospitze der gleichzeitige Einsatz aller Mikrospitzen gewährleistet wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß beim Anwenden eines SXM-Sonden-Cantilevers mit mehreren Mikrospitzen zusätzlich eine Prüfspitze verwendet wird, die zur Positionsführung für diesen SXM-Sonden-Cantilever während des Auf- oder Abtragens des Materials, zum Betrachten

größerer Strukturfelder und/oder zum dreidimensionalen Bearbeiten von Nanostrukturen eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 5 als organometallische Verbindung  $\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfac})$ ,  $\text{Me}_2\text{Au}(\text{hfac})$ ,  $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ ,  $\text{CpPt}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  oder CVD-Quellen in fester oder flüssiger Form verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 10 als anorganische Verbindung  $\text{TiJ}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder andere anorganische CVD-Quellen in fester oder flüssiger Form verwendet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im 15 Falle des Abätzens als Medium  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{TiJ}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{WF}_6$  oder andere hochfluorierte oder halogenierte Verbindungen verwendet werden.

14. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 12, dadurch 20 gekennzeichnet, daß dieses zur Charakterisierung der Geometrie und Erneuerung oder der Herstellung von Mikrospitzen von SXM-Cantilevern verwendet wird, wobei im Trog auf einem Substrat eine mit einer Leiterbahn elektrisch kontaktierte Spitze angeordnet wird, mit deren Hilfe die 25 Geometrie der Mikrospitze rastermikroskopisch abgetastet wird, oder mit deren Hilfe eine Erneuerung oder die Herstellung einer Mikrospitze dadurch vorgenommen wird, daß die kontaktierte Spitze mit einer elektrischen Spannung oder mit Spannungspulsen zum Deponieren eines Niederschlags aus 30 dem Medium auf die SXM-Sonden Cantilever gespeist wird.

15. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 13, dadurch 35 gekennzeichnet, daß dieses zur Speicherung von Informationen, zum Lesen von Informationen und zum Löschen von Informationen verwendet wird, wobei mit dem Verfahren auf den Substraten

Moleküle oder Molekül-Cluster, die sich als Informationsträger eignen, zur Informationsspeicherung aufgetragen, zum Lesen von Informationen detektiert und zum Löschen von Informationen abgetragen oder umstrukturiert  
5 werden.

16. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 15 und 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß beim Speichern von Informationen, beim Lesen von Informationen und beim Löschen von  
10 Informationen mehrere Spitzen in gleicher aber auch voneinander unabhängiger Weise eingesetzt, repariert oder auch gereinigt werden.

15

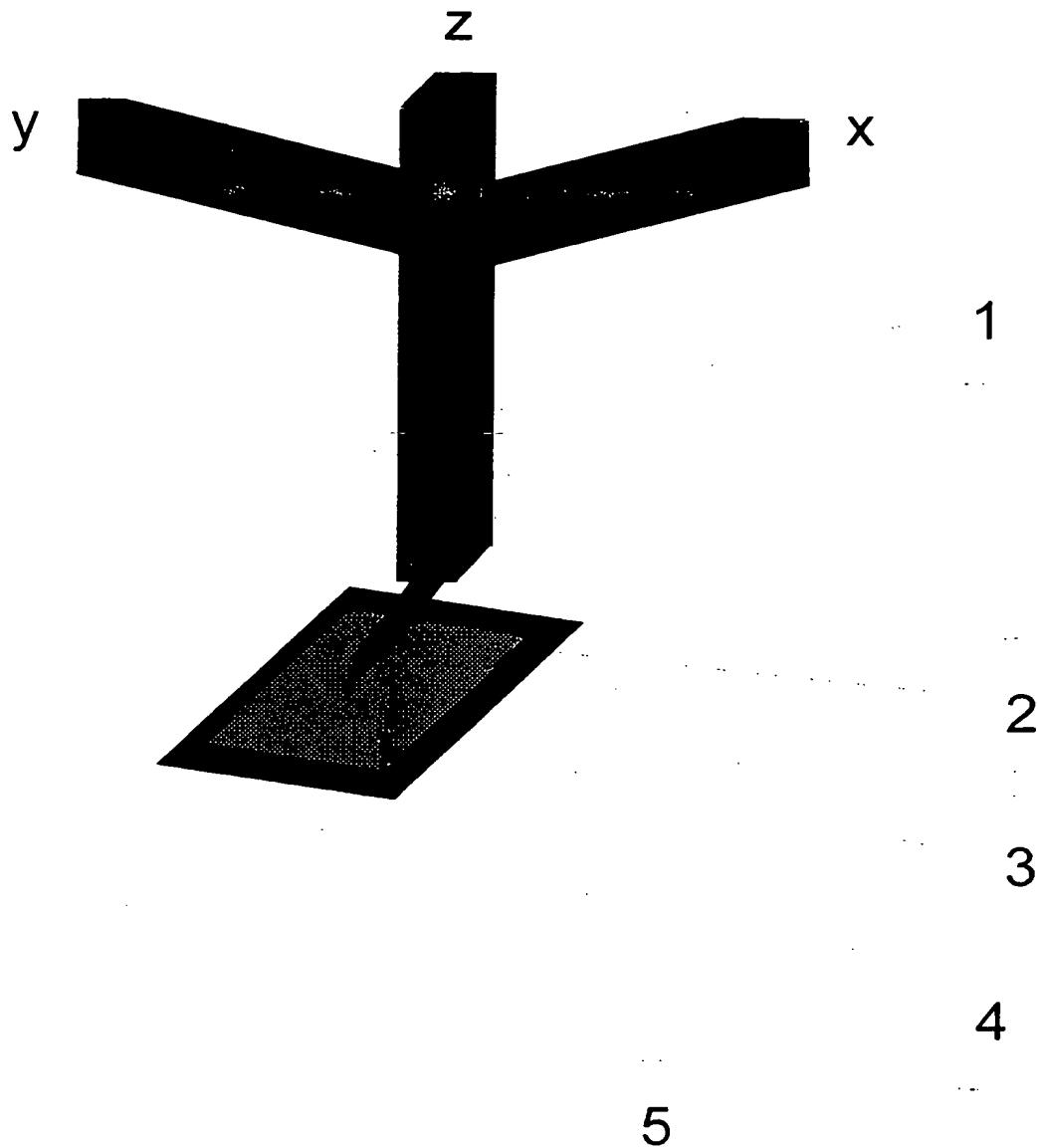
20

25

30

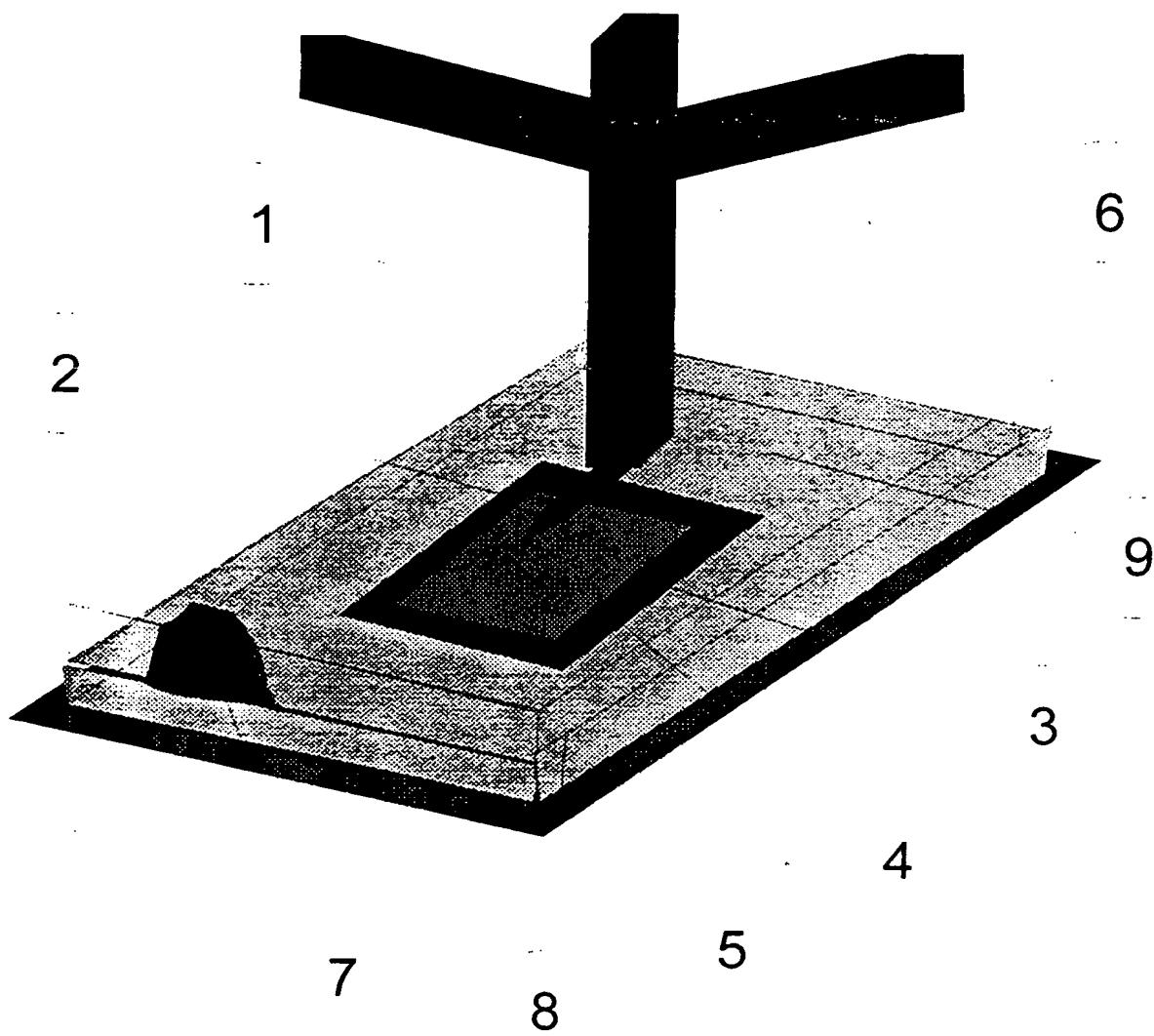
35

Fig.1



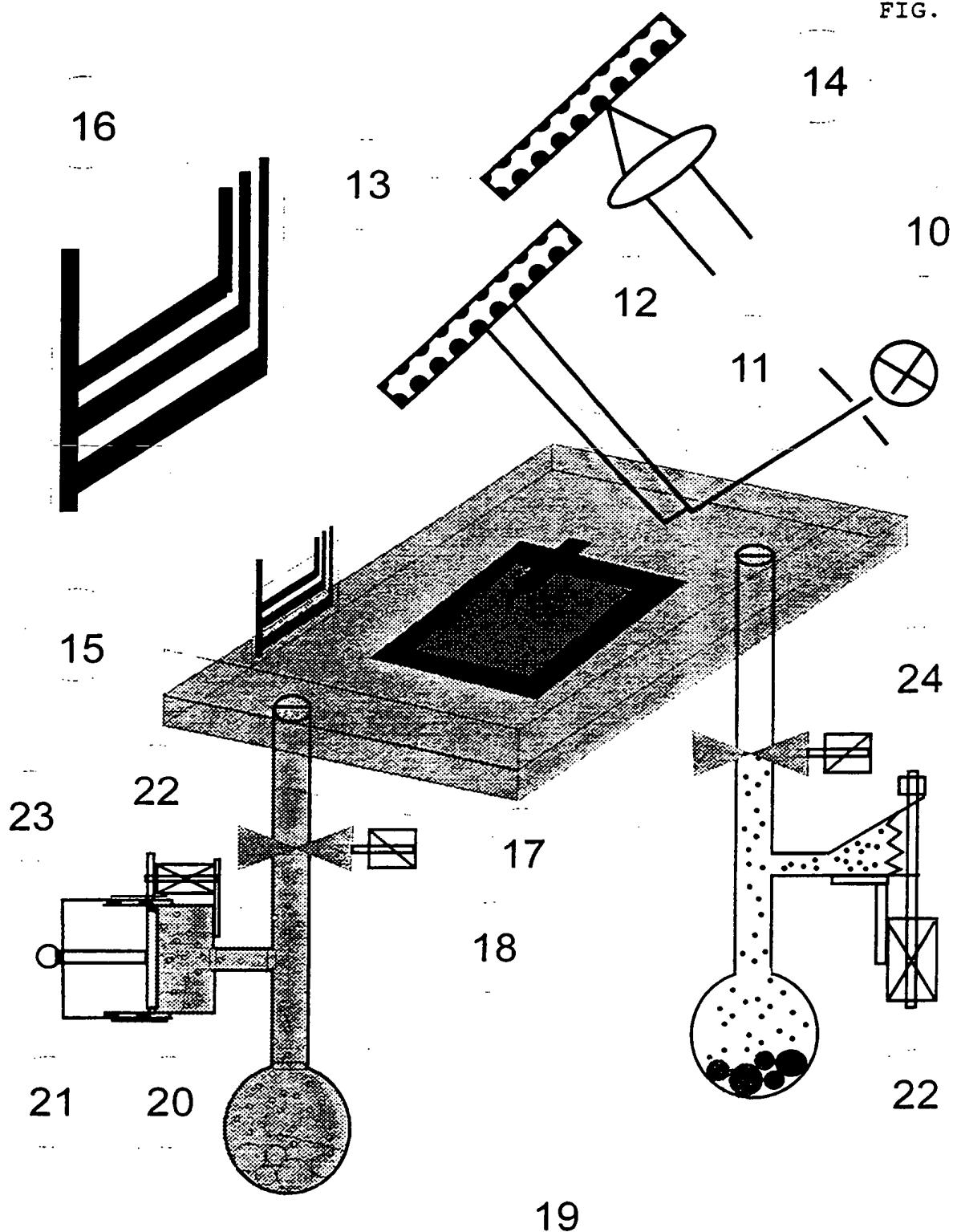
ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig.2



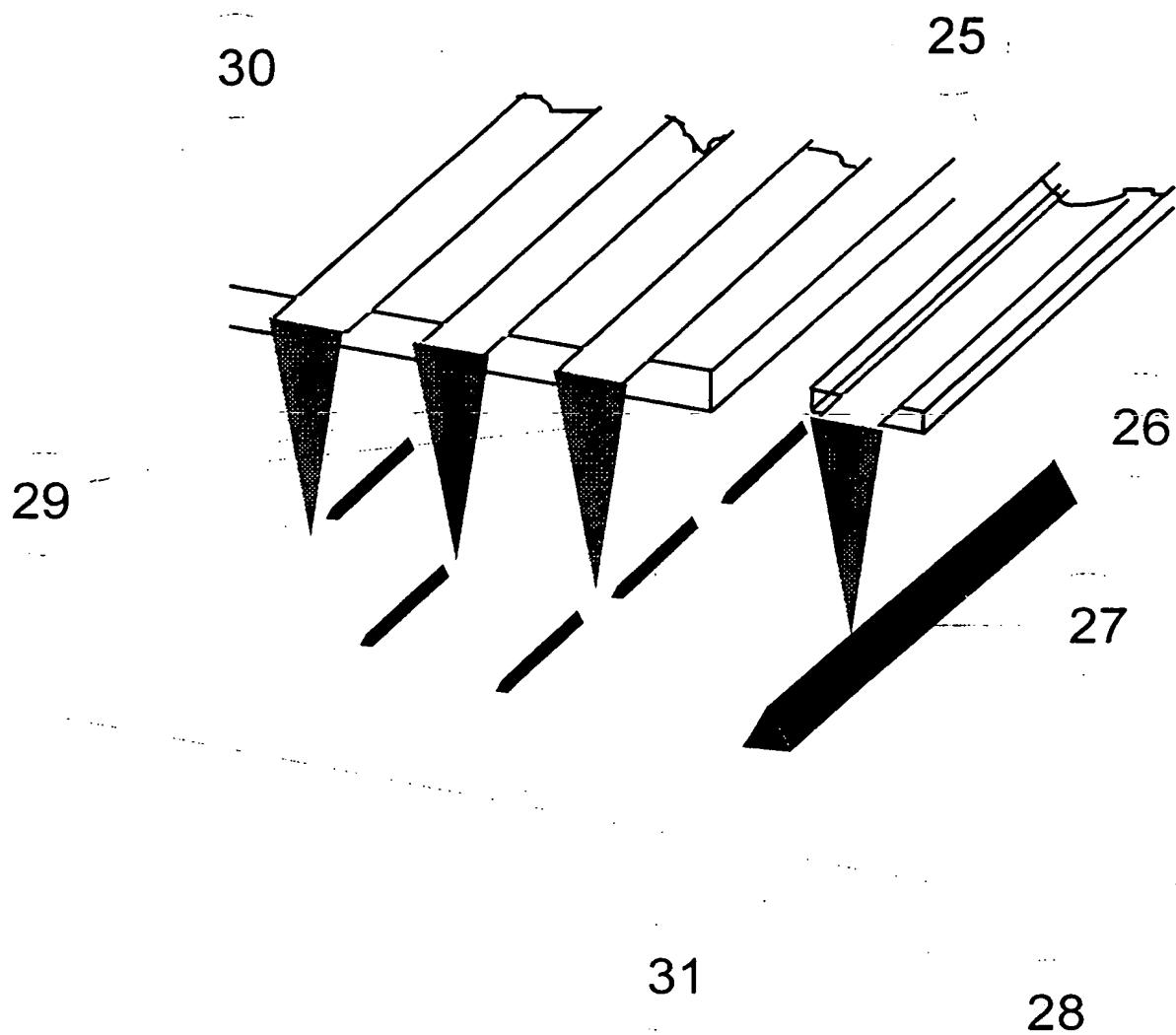
ERSATZBLATT (REGEL 26)

FIG. 3



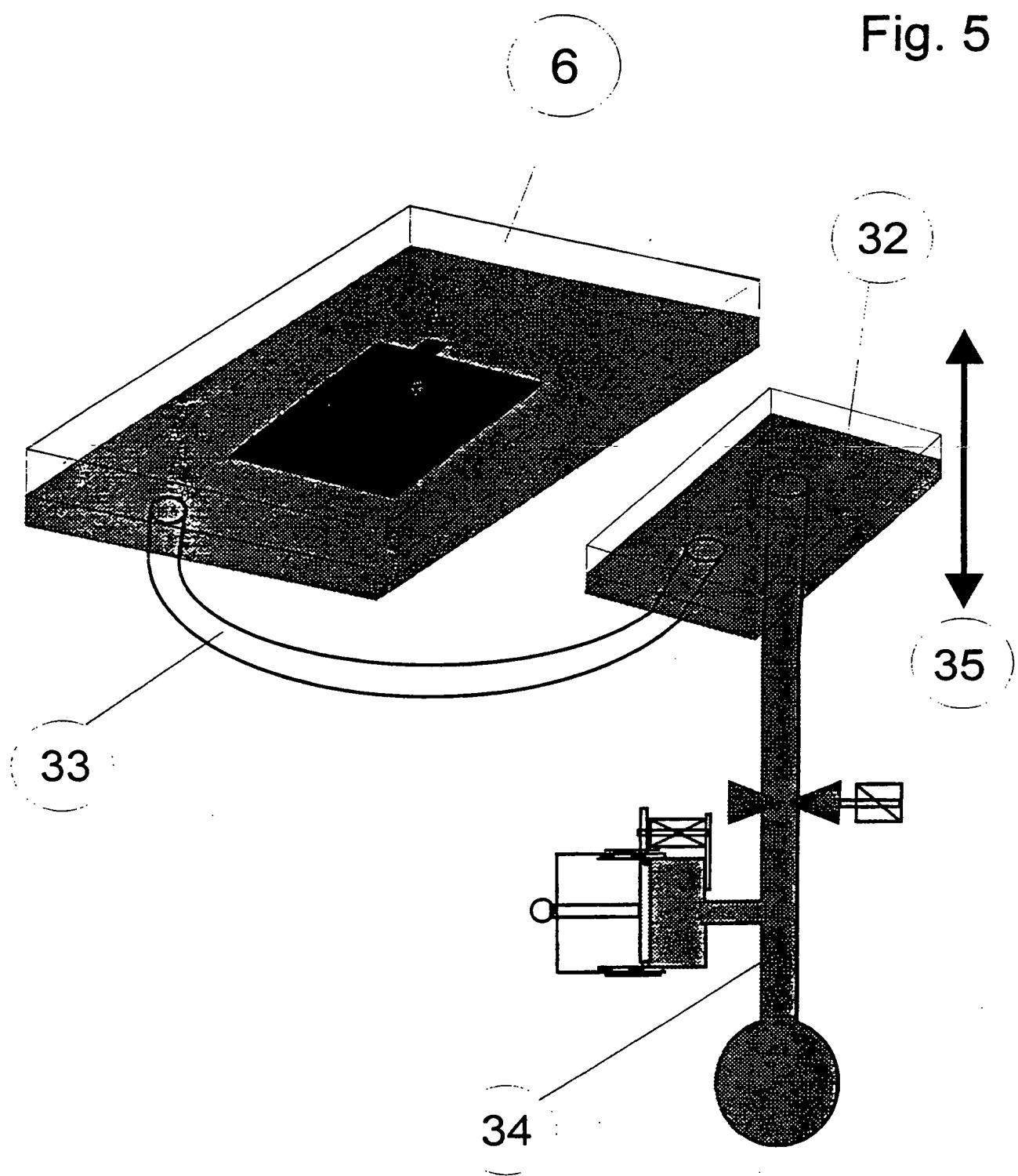
ERSATZBLATT (REGEL 26)

FIG. 4



**ERSATZBLATT (REGEL 26)**

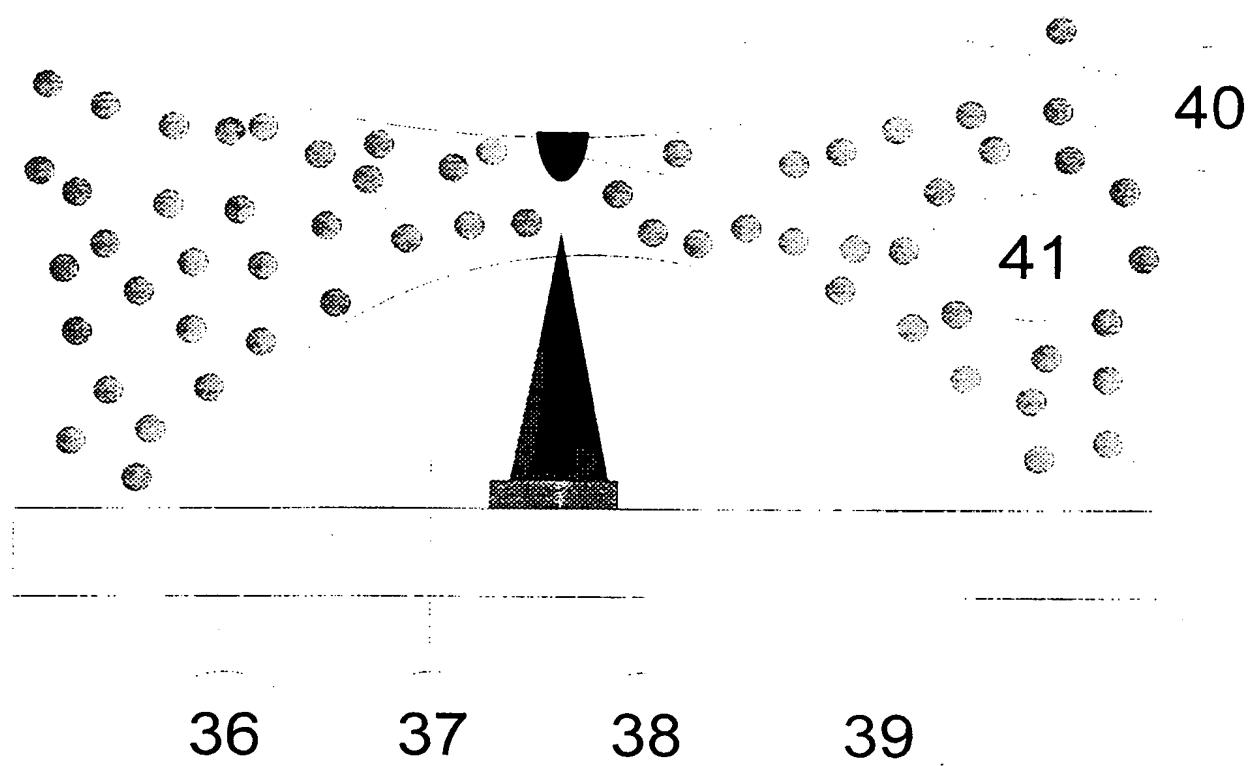
Fig. 5



ERSATZBLATT (REGEL 26)

6/7

Fig. 6



36

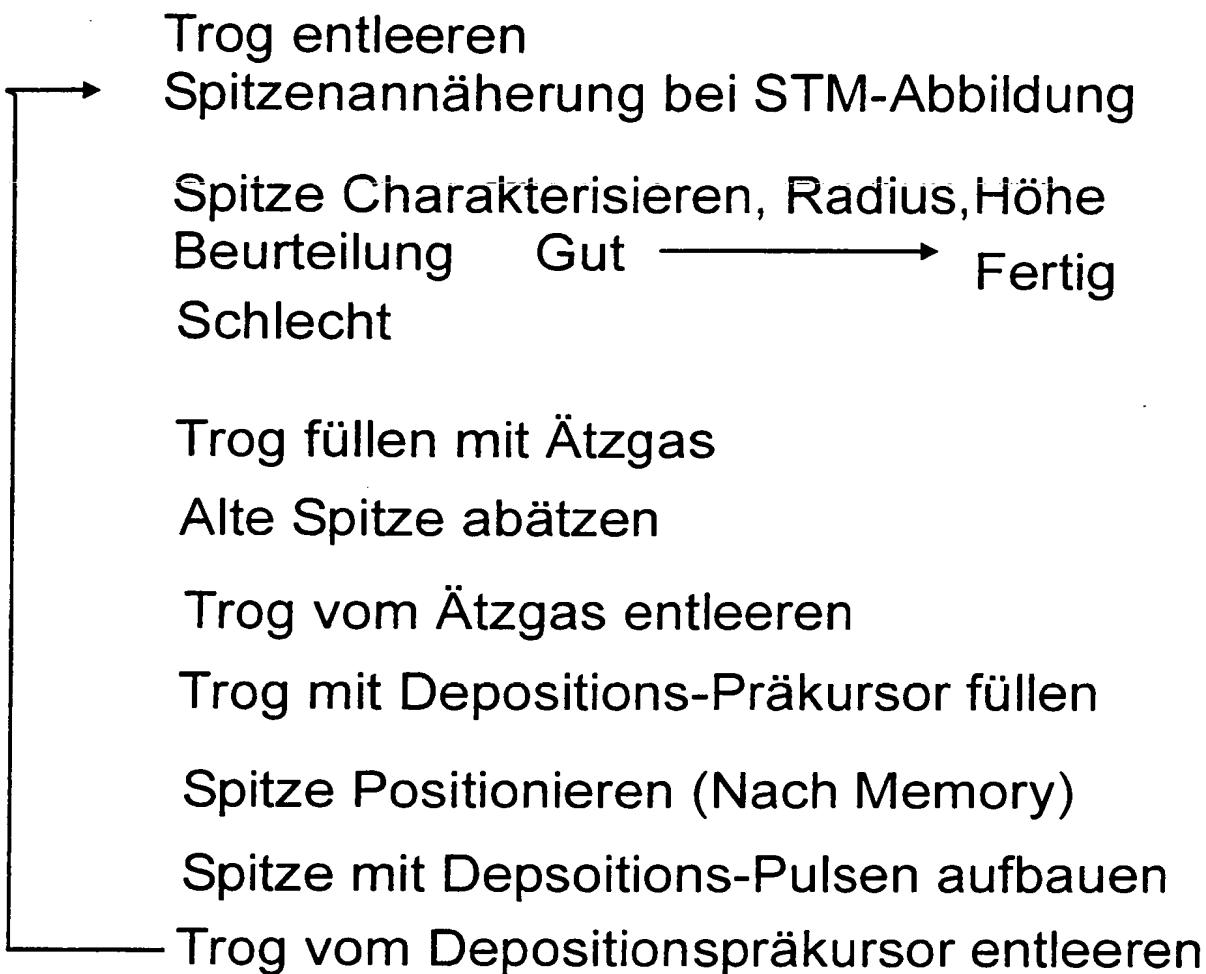
37

38

39

FIG. 7

## Flußdiagramm zur Spitzenkontrolle und Reparatur



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04403

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 G01N27/00 G03F7/20 G11B9/00 G01B7/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestpräilstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 G01N G03F G11B G01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräilstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 376 045 A (HITACHI LTD) 4. Juli 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5,7, 11-13
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 078 (P-1689). 8. Februar 1994 & JP 05 288714 A (SEIKO INSTR INC), 2. November 1993 siehe Zusammenfassung --- -/-	1-3,5,7, 11-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

"T" Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

21. Dezember 1998

12/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brock, T

**INTERNATIONALER** ~~RECHERCHENBERICHT~~

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/04403

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GAO H J ET AL: "A new type of organometallic system for high density data storage by scanning tunneling microscopy" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 4 JULY 1997, ELSEVIER, NETHERLANDS, Bd. 272, Nr. 5-6, Seiten 459-462, XP002088694 ISSN 0009-2614 siehe das ganze Dokument ---	1,15,16
A	US 5 440 122 A (YASUTAKE MASATOSHI) 8. August 1995 siehe Spalte 4, Zeile 17 - Spalte 6, Zeile 34; Abbildungen siehe Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 42 siehe Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 15 ---	1-5,7, 11-13
A	US 5 416 331 A (ICHIKAWA MASAKAZU ET AL) 16. Mai 1995 siehe das ganze Dokument ---	1,9,10, 15,16
A	MCCORD M A ET AL: "DIRECT DEPOSITION OF 10-NM METALLIC FEATURES WITH THE SCANNING TUNNELING MICROSCOPE" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, Bd. 6, Nr. 6, November 1988, Seiten 1877-1880, XP000027544 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-3,5,11
A	"IN SITU SHARPENING OF ATOMIC FORCE MICROSCOPE TIPS" IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN. Bd. 38, Nr. 2, 1. Februar 1995. Seite 637 XP000502713 siehe das ganze Dokument ---	1.14
A	LEE K L ET AL: "SUBMICRON SI TRENCH PROFILING WITH AN ELECTRON-BEAM FABRICATED ATOMIC FORCE MICROSCOPE TIP" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, Bd. 9, Nr. 6, 1. November 1991, Seiten 3562-3568, XP000268567 ---	1.14
A	EP 0 736 746 A (RYODEN SEMICONDUCTOR SYSTEM ; MITSUBISHI ELECTRIC CORP (JP)) 9. Oktober 1996 siehe das ganze Dokument -----	1,14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04403

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0376045 A	04-07-1990	JP US	2173278 A 5116782 A	04-07-1990 26-05-1992
US 5440122 A	08-08-1995	JP	6223766 A	12-08-1994
US 5416331 A	16-05-1995	JP JP JP JP JP JP EP WO US	4241238 A 4242061 A 4241239 A 4239123 A 4241240 A 4239181 A 0522168 A 9212528 A 5689494 A	28-08-1992 28-08-1992 28-08-1992 27-08-1992 28-08-1992 27-08-1992 13-01-1993 23-07-1992 18-11-1997
EP 0736746 A	09-10-1996	JP US	8278315 A 5652428 A	22-10-1996 29-07-1997